

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/02, C08B 31/00, D21H 17/29	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/31740 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00232 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Januar 1998 (16.01.98) (30) Prioritätsdaten: 197 01 524.7 17. Januar 1997 (17.01.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NIESSNER, Manfred [DE/DE]; Gotenstrasse 25, D-67105 Schifferstadt (DE). NILZ, Claudia [DE/DE]; Gartenstrasse 29, D-67127 Rödersheim-Gronau (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Göteborger Weg 37, D-67069 Ludwigshafen (DE). RÜBENACKER, Martin [DE/DE]; Ahornweg 37, D-67122 Altrip (DE). ETTL, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: POLYMER-MODIFIED STARCH, METHOD FOR ITS PRODUCTION, AND ITS USE (54) Bezeichnung: POLYMERMODIFIZIERTE STÄRKE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG (57) Abstract <p>The present invention relates to a starch which is modified with at least one cationic polymer and a method for its production, which is characterized in that dry, pourable starch is laid out and the cationic polymer is applied over it without causing the starch particles to stick. The invention further relates to the use of said polymer-modified starches.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Stärke, die mit wenigstens einem kationischen Polymer modifiziert ist, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man trockene, rieselfähige Stärke vorlegt und darauf das kationische Polymer aufbringt, ohne die Stärkepartikel zu verkleben sowie die Verwendung der polymermodifizierten Stärken.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Polymermodifizierte Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stärken in nicht-aufgeschlossener oder aufgeschlossener Form, die mit Polymeren, welche kationische und/oder kationisierbare Gruppen enthalten, modifiziert sind, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton, insbesondere als Trockenverfestigungsmittel für Papier.

15 In Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1979, Bd. 17, S. 581 ff. wird allgemein die Verwendung von aufgeschlossenen, wasserlöslichen Stärken und von wasserlöslichen Stärkederivaten als Hilfsstoffe für die Papierherstellung, insbesondere zur Erhöhung der Festigkeit des Papiers beschrieben. Dabei ist jedoch die Retention der gelösten Stärken im Papier gering, was zu einer starken Belastung der Abwässer führt.

Die US-A-3,734,820 beschreibt die Verwendung kationischer Dextran-Pfropfcopolymere als Additive zur Verbesserung der Trockenfestigkeit von Papier. Dabei werden die Pfropfcopolymere zu einer wässrigen Cellulose-Dispersion gegeben. Dieses Gemisch setzt man dann zur Herstellung von Papierbögen ein. Die Pfropfcopolymere werden durch Pfropfen von Dextran, einem in der Natur vorkommenden Polymerisat mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 20.000 bis etwa 50.000.000, mit kationischen Monomeren, z.B. diallylischen, quaternären Ammoniumverbindungen, wie Diallyldimethylammoniumchlorid, oder acrylischen, quaternären Ammoniumverbindungen, wie Dimethylaminoethylmethacrylat und deren Mischungen mit Acrylamid oder Methacrylamid hergestellt. Dabei wird die Pfropfcopolymerisation vorzugsweise in Gegenwart eines Redoxkatalysators, z.B. auf Cer-Basis durchgeführt.

Die US-A-3,467,608 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer kationischen Stärke durch Erhitzen einer wässrigen Stärkeaufschlämmung unter Zusatz eines Polyalkylenimins, wie z.B. Polyethylenimin, oder eines Polyalkylenpolyamins, wie z.B. Polyethylenpolyamin, wobei das Molekulargewicht des zur Modifizierung verwendeten Polymers mindestens 50.000 beträgt. Bezogen auf den Feststoffgehalt enthält das Reaktionsgemisch 0,5 bis 40 Gew.-% des Polymerisats und 60 bis 99,5 Gew.-% Stärke. Die resultieren-

den kationischen Stärkederivate werden als Flockungsmittel verwendet.

Die US-A-4,097,427 beschreibt ein Verfahren zur Kationisierung von Stärke, wobei eine wässrige Stärkeaufschlammung unter alkalischen Reaktionsbedingungen mit einem wasserlöslichen Polymer, das quaternäre Ammoniumgruppen enthält, in Gegenwart eines Oxidationsmittels umgesetzt wird. In Frage kommen dabei quaternisierte Polyethylenimine, quaternisierte Diallyldialkylaminpolymere, etc. Als Oxidationsmittel werden z.B. Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, Natriumhypochlorit, Ozon oder t.-Butylhydroperoxid verwendet. Der pH-Wert der Stärkeaufschlammung wird mit wasserlöslichen Basen auf etwa 8 eingestellt. Die so hergestellten, modifizierten kationischen Stärken werden als Trockenverfestigungsmittel bei der Herstellung von Papier dem Papierstoff zugegeben. Bei diesem Verfahren wird das Abwasser jedoch durch einen sehr hohen CSB-Wert belastet.

Die US-A-4,146,515 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer gallertartigen, kationischen Stärke zur Oberflächenleimung und Beschichtung von Cellulosematerialien. Dabei wird eine wässrige Aufschlammung einer partiell oxidierten Stärke zusammen mit einem kationischen Polymer in einem kontinuierlichen Kocher aufgeschlossen. Als kationische Polymere werden dabei Kondensate aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, Polymerisate von Diallyldimethylammoniumchlorid, quaternisierte Reaktionsprodukte von Vinylidenchlorid und Ammoniak, quaternisiertes Polyethylenimin sowie quaternisiertes Polyepichlorhydrin verwendet.

Die DE-A-37 19 480 und die EP-A-0 282 761 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton mit hoher Trockenfestigkeit durch Zugabe eines Trockenverfestigungsmittels aus einer Mischung aus kationischen Polymerisaten und Stärke zum Papierstoff. Dabei enthalten die kationischen Polymerisate als charakteristische Monomere Einheiten von Diallyldimethylammoniumchlorid, N-Vinylamin oder N-Vinylimidazolin einpolymerisiert. Ebenso kann Polyethylenimin als kationisches Polymer verwendet werden. Zur Herstellung der Trockenverfestigungsmittel wird eine wässrige Aufschlammung einer nativen Kartoffelstärke entweder in Gegenwart der Polymerisate durch Erhitzen auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien aufgeschlossen oder eine bereits aufgeschlossene Kartoffelstärke mit den kationischen Polymerisaten bei Temperaturen im Bereich von 15 bis 70°C zur Reaktion gebracht. Dabei wird als Stärke ausschließlich native oder thermisch abgebaute Kartoffelstärke verwendet und die

Modifizierung mit den kationischen Polymerisaten erfolgt in wässriger Aufschlammung oder in wässriger Lösung.

Einen ähnlichen Offenbarungsgehalt besitzt die EP-A-0 301 372, wobei kationisch modifizierte, enzymatisch abgebaute Stärken verwendet werden.

Die US-A-4,880,497 und die US-A-4,978,427 beschreiben wasserlösliche Copolymere, die Vinylamineinheiten enthalten und ihre Verwendung als Naßverfestiger und Trockenverfestiger für Papier. Die Polymerisate werden durch Copolymerisation von N-Vinylformamid und einem ethylenisch ungesättigten Monomer, ausgewählt unter Vinylacetat, Vinylpropionat, Alkylvinylethern, Estern, Nitrilen und Amiden der Acryl- und Methacrylsäure und N-Vinylpyrrolidon und anschliessender Hydrolyse von 30 bis 100 Mol-% der Formylgruppen des resultierenden Copolymerisats unter Bildung von Aminogruppen hergestellt. Die hydrolysierten Copolymere werden zur Papierherstellung in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, verwendet.

20

Die EP-A-0 418 343 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Papierstoffs in Gegenwart von N-Vinylformamid-Einheiten enthaltenden Polymerisaten. Dabei werden nicht hydrolysierte Copolymerisate verwendet, die N-Vinylformamid und mindestens ein weiteres, kationische Gruppen enthaltendes Monomer aus der Gruppe der (Meth)acrylamid mit Ammoniumalkylenresten oder aus der Gruppe der Diallyldialkylammoniumverbindungen einpolymerisiert enthalten. Zur Erzielung einer guten Retention gegenüber Papierfasern bei der Verwendung dieser Copolymerisate als Trockenverfestigungsmittel für Papier wird dem Papierstoff eine wässrige Lösung zugesetzt, die zuvor durch Erhitzen der wässrigen Copolymerisate gemeinsam mit nativer Kartoffelstärke auf Temperaturen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien hergestellt wurde.

Die WO 96/13525 beschreibt ein Verfahren zur kationischen Modifizierung von Stärke durch Umsetzung verschiedener nativer Stärken und Wachsstärken mit Polymeren, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Die Umsetzung erfolgt dabei in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien, wobei die Stärke weitgehend aufgeschlossen wird und nur ein geringfügiger Molekulargewichtsabbau von höchstens 10 Gew.-% der Stärke

stattfindet. Die so erhaltenen, kationisierten Stärken werden als Trockenverfestiger bei der Papierherstellung verwendet.

- Bei den zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung von mit kationischen Polymeren modifizierter Stärke wird das Polymer zu einer wässrigen Aufschlämmung einer nativen Stärke oder zu einer Lösung einer abgebauten Stärke gegeben, wobei die Modifizierung gleichzeitig mit dem Aufschluß der Stärke erfolgen kann. In keiner der zuvor genannten Schriften findet sich ein Hinweis darauf, eine in trockener Form vorliegende Stärke mit einem kationischen Polymer zu versetzen, um ein festes, vorzugsweise pulverförmiges Zwischenprodukt zu erhalten, welches dann einem separaten Aufschluß unterzogen werden kann.
- 15 Im allgemeinen erfolgt die Modifizierung sowie der Aufschluß der Stärke nicht beim Hersteller der sondern beim Anwender, z.B. dem Papierhersteller. Dabei sind Lagerung und Transport der Komponenten sowie die Dosierung des Kationisierungsmittels für den Kunden oftmals zeit- und kostenaufwendig. Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, nicht aufgeschlossene modifizierte Stärken in geeigneter Compoundierung für den Anwender, z.B. in Pulverform zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen diese als Handelsform geeigneten Zwischenprodukte nach dem Aufschluß beim Verbraucher aufgeschlossene, modifizierte Stärken liefern, die gute Eigenschaften bei der Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung, insbesondere als Trockenverfestiger besitzen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird, wenn man kationische Polymere auf eine trockene, rieselfähige Stärke aufbringt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Stärke, die mit wenigstens einem kationischen Polymer modifiziert ist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine trockene, rieselfähige Stärke vorlegt und darauf das kationische Polymer aufbringt, ohne die Stärkepartikel zu verkleben.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Modifizierung die Stärke in trockener, pulverförmiger, im wesentlichen wasserfreier Form verwendet. Unter 'im wesentlichen wasserfrei' werden dabei auch Stärken mit einem für Naturprodukte oder für Derivate von Naturprodukten üblichen Restwassergehalt verstanden. Dabei kann eine einzige Stärkesorte oder auch eine Mischung verschiedener Stärkesorten, wie im folgenden näher beschrieben, verwendet werden.

Die kationischen Polymerisate können bei ihrer Zugabe zu den Stärken in fester, aufgeschlammter oder gelöster Form vorliegen. Vorzugsweise wird das vorgelegte Stärkepulver unter gleichzeitigem Mischen mit einer feinverteilten Lösung des kationischen Polymers versetzt. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung des kationischen Polymers eingesetzt. Gegebenenfalls können jedoch auch Lösungen in einem Gemisch aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Polymermenge in der Lösung beträgt im allgemeinen etwa 0,05 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%.

Das Gewichtsmengenverhältnis von Stärke zu kationischem Polymer beträgt im allgemeinen etwa 1:0,0005 bis 1:2, bevorzugt etwa 1:0,001 bis 1:1.

15

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen, mit kationischen Polymeren modifizierten Stärken wird vorzugsweise eine Lösung der Polymere zu den Stärken gegeben, intensiv gemischt und gleichzeitig oder nach dem Vermischen getrocknet, so daß ein festes, bevorzugt (bis auf enthaltene Restfeuchte) trockenes und insbesondere rieselfähiges, pulverförmiges oder granuläres Produkt anfällt. Bevorzugt erfolgt die Trocknung und/oder die Modifizierung der Stärke unter Wärmezufuhr. Die Herstellung kann dabei in allgemein üblichen Vorrichtungen, wie in geschlossenen Behältern mit Mischvorrichtungen, z.B. rotierbaren Rohren oder Trommeln erfolgen. Vorzugsweise wird die Polymerlösung in möglichst feinverteilter Form zu der trockenen, im wesentlichen wasserfreien Stärke gegeben.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung, d. h. die Modifizierung und/oder Trocknung der erfindungsgemäßen, mit kationischen Polymeren modifizierten Stärken in einer Mischvorrichtung, in einer Vorrichtung zum Sprühtrocknen oder Sprühgranulieren oder in einer Wirbelschicht. Hierbei werden Lösungen der kationischen Polymere z.B. unter Einsatz von Düsen feinverteilt auf die Stärke gesprüht und das resultierende Gemisch getrocknet. Verfahren zur Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung sind dem Fachmann bekannt. Im vorliegenden Fall kann die Gewinnung von festen Produkten z.B. in Sprühtürmen herkömmlicher Bauart erfolgen. Gegebenenfalls können inerte Gase, wie beispielsweise Stickstoff, als Trocknungsgase verwendet werden, die im Gegenstrom oder vorzugsweise im Gleichstrom mit den Polymertropfen durch den Trocknungsturm geleitet werden. Des weiteren eignen sich zur Modifizierung und/oder Compoundierung der erfindungsgemäßen Stärken auch Intensivmischer, wobei die Stärke als Wirbelschicht vorgelegt wird. Die Polymerlösung kann dann über eine geeignete Vorrichtung, beispielsweise eine Düsenlanze, in den Mischer eingedüst werden. Für dieses Verfahren geeignete Mischer sind z.B. die Intensivmischer der Firma

Eirich, Hardheim. Die Modifizierung und Trocknung der Stärke erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 10 bis 130°C, bevorzugt 20 bis 100°C. Die Polymermodifizierung kann bei Unterdruck, Normal- oder Überdruck erfolgen. Im allgemeinen erfolgt
5 die Modifizierung bei einem Druck von 0,001 bis 2 bar, bevorzugt 0,1 bis 1 bar. Die Dauer der Modifizierung beträgt etwa 0,25 bis 5 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 3 Stunden pro kg Stärke.

Erfolgt die Herstellung der kationisch modifizierten Stärken
10 durch Sprühtrocknung oder Sprühgranulierung so kann der entstandene Feststoff in üblicher Weise von dem Gasstrom, beispielsweise durch ein Zyklon, getrennt werden.

Vorzugsweise erfolgt die Herstellung der modifizierten Stärken in
15 einem geschlossenen Behälter mit Mischvorrichtung, insbesondere einem rotierbaren Rohr oder einer Trommel, in der die trockene, rieselfähige Stärke vorgelegt und unter intensivem Mischen mit einer feinverteilten Lösung des Polymers, versetzt wird. Die Zugabe der Polymerlösung erfolgt dabei bevorzugt unter Versprühen.

20 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Stärke in dem zur Modifizierung eingesetzten Behälter in Form einer Wirbelschicht vorgelegt und die Polymerlösung in den Behälter eingesprüht. Die zur Modifizierung
25 eingesetzte Stärkemenge ist so zu wählen, daß eine leichte Verwirbelung ermöglicht wird.

Durch die zuvor beschriebenen verfahrenstechnischen Maßnahmen wird erzielt, daß die Stärke bei Aufbringen der kationischen Po-
30 lymere im wesentlichen nicht verklebt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen, mit kationischem Polymer modifizierten Stärken in fester Form. Vorteilhafterweise sind diese
35 pulverförmig oder granulär und eignen sich als Zwischenprodukte und Handelsform zum Vertrieb an weiterverarbeitende Betriebe. Da sie im wesentlichen frei von Wasser und übrigen Lösungsmitteln sind, gestaltet sich der Transport zum Anwender und die Lagerung bis zur Verwendung kostengünstig. Eine Dosierung der kationischen
40 Modifizierungsmittel durch den Anwender entfällt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist der Aufschluß der zuvor beschriebenen, vorzugsweise im wesentlichen wasserfreien, kationisch modifizierten Stärken. Verfahren zum Aufschluß von Stärken
45 sind dem Fachmann bekannt. So beschreibt die WO 96/13525 ein Verfahren zum Aufschluß kationisch modifizierter Stärken, wobei im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung eine wässrige Stärkesuspension

sion mit kationischen Polymeren modifiziert und im Sinne eines einstufigen Verfahrens bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck zugleich aufgeschlossen wird. Auf die in dieser Schrift genannten Aufschlußbedingungen wird hiermit Bezug genommen.

5

Unter Stärkeaufschluß versteht man allgemein die Überführung der festen Stärkekörner in eine wasserlösliche Form, wobei Überstrukturen (Helixbildung, intermolekulare H-Brücken etc.) aufgehoben werden, ohne daß es zu einem wesentlichen Abbau von den die

- 10 Stärke aufbauenden Amylose- und Amylopektineinheiten zu Oligosacchariden oder Glucose kommt. Zum Aufschuß werden z.B. wässrige Suspensionen oder Lösungen der zuvor genannten kationisch modifizierten Stärken auf Temperaturen, die im allgemeinen oberhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärken liegen, erhitzt. Dabei
- 15 liegt die Temperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 60 bis 180°C, bevorzugt 65 bis 150°C, insbesondere 70 bis 110°C. Der Aufschluß kann unter Umgebungsdruck oder unter Überdruck erfolgen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt der Aufschluß bei einem Druck im Bereich von
- 20 1,0 bis 10,0 bar, bevorzugt 1,2 bis 7,9 bar. Desweiteren erfolgt der Stärkeaufschluß vorzugsweise unter Einwirkung von Scherkräften auf die Suspension oder Lösung, z.B. durch Rühren bei einer Rührergeschwindigkeit von etwa 100 bis 2000 U/min, bevorzugt 200 bis 1000 U/min.

25

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens findet der Stärkeaufschluß bei Temperaturen oberhalb von 100°C, vorzugsweise bei 105 bis 170°C, bei erhöhtem Druck von etwa 1,2 bis etwa 7,9 bar und gleichzeitigem kräftigen

- 30 Rühren bei geringer Verweilzeit statt. Bei diesen Aufschlußbedingungen ist die Abbaurate bzgl. der Molekulargewichte der eingesetzten kationisch modifizierten Stärken gering. So wird das Molekulargewicht der modifizierten Stärken im allgemeinen um höchstens 20 %, bevorzugt um höchstens 10 % verringert. Die Reaktion
- 35 kann in den allgemein üblichen Apparaturen durchgeführt werden, in denen Stärke in der Technik aufgeschlossen wird. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 100°C ist die Umsetzung in druckdichten Apparaturen, wie z.B. druckdichten Rührkesseln, Autoklaven, Knetern, Jet-Kochern, Extrudern etc. erforderlich.

40

Die Lösung der Stärken zur Durchführung des Aufschlusses erfolgt in Wasser oder einem wasserhaltigen Lösungsmittel, bevorzugt in Abwesenheit von Oxidationsmitteln, Polymerisationsinitiatoren und Alkalien. Die erforderliche Kontaktzeit hängt von der verwendeten

- 45 Temperatur ab. Im allgemeinen erfolgt der Aufschluß der Stärke über einen Zeitraum von 0,1 min bis 6 Stunden, bevorzugt etwa 3 min bis 5 Stunden, insbesondere bevorzugt etwa 5 bis 30 min. Er-

folgt der Aufschluß bei höheren Temperaturen, z.B. bei Temperaturen oberhalb von 100°C, so benötigt man im allgemeinen kürzere Kontaktzeiten, z.B. etwa 0,1 bis 15 min.

- 5 Zum Stärkeaufschluß können gewünschtenfalls den Aufschluß der Stärke unterstützende Additive sowie das Molekulargewicht der Stärke beeinflussende Additive, wie z.B. Säuren oder weitere Papierhilfsmittel zugesetzt werden.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch einen wie zuvor beschriebenen Aufschluß erhältlichen, aufgeschlossenen, kationisch modifizierten Stärken.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich im allgemeinen Polymere, die kationische oder kationisierbare Gruppen enthalten. Solche Gruppen leiten sich im allgemeinen von Heteroatomen, wie N, P, O, S etc. ab, die befähigt sind, z.B. nach Umsetzung mit einer Säure oder einem Alkylierungsmittel, stabile Kationen auszubilden. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich bevorzugt Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten. Diese Verbindungen werden auch als kationische Polymere bezeichnet. Geeignete kationische Polymere sind in der EP-A-0 282 761, EP-A-0 301 372, EP-A-0 418 343 und WO 96/13525 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 25 Die geeigneten kationischen Polymere enthalten Einheiten von Monomeren mit kationischen oder kationisierbaren Gruppen, ausgewählt unter

- 30 a) N-Vinylaminen der Formel I



35

worin

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen;

- 40 b) Aziridinen (Alkyleniminen) der Formel II



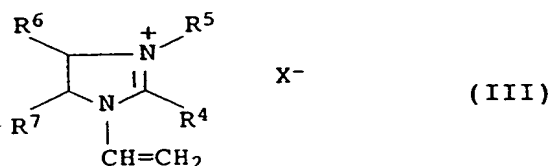
45

worin R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht;

c) Diallyldialkylammonium-Verbindungen;

5 d) N-Vinylimidazolinen der Formel III

10



worin

15

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl und Alkylaryl stehen,

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen, und

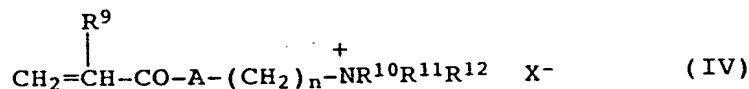
20

X⁻ für ein Gegenion, vorzugsweise ausgewählt unter F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, Alkyl-O-SO₃H⁻, R⁸-COO⁻ steht, wobei R⁸ für einen Rest, ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Cycloalkylalkyl und Arylalkyl steht, welcher ggf. substituiert sein kann;

25

e) aminoalkylsubstituierten Estern und Amiden der Acrylsäure und der Methacrylsäure der Formel IV

30



35

worin

n für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht,

A für O oder NH steht,

R⁹ für Wasserstoff oder Methyl steht,

40

R¹⁰, R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Cycloalkylalkyl und Arylalkyl stehen und

X⁻ die zuvor angegebene Bedeutung besitzt,

45

sowie gegebenenfalls weitere Comonomere einpolymerisiert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht der Ausdruck 'Alkyl' für geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₁₈-Alkyl-, insbesondere C₁-C₈-Alkyl-, bevorzugter C₁-C₆-Alkyl- und besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, 2-Methylpropyl, t.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 3-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 4-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl etc.

Substituierte Alkylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, insbesondere 1 oder 2 Substituenten in beliebiger Position auf.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₇-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Alkylreste als Substituenten auf.

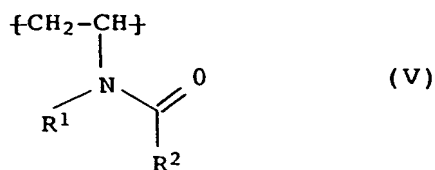
Aryl steht vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

Substituierte Aryl- oder Cycloalkylreste weisen als Substituenten, z.B. C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, Halogen, Nitro oder Carboxyl auf. Dabei sind in der Regel 1, 2 oder 3 Substituenten bevorzugt.

Arylalkyl steht vorzugsweise für Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl oder Phenethyl.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die kationischen Polymere Einheiten von N-Vinylaminen der Formel (I) einpolymerisiert, worin R¹ für Wasserstoff oder Alkyl und R² für Wasserstoff steht. Solche Polymere sind z.B. durch vollständige oder partielle Hydrolyse von Homo- oder Copolymeren von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel (V)

11



5

- 10 worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen unter Abspaltung der $-\text{COR}^2$ -Gruppe erhältlich. Geeignete N-Vinylcarbonsäureamide sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-
- 15 N-butylformamid, N-Vinyl-N-sek.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid. Zur Herstellung der Polymere können diese Monomere entweder alleine oder in Mischungen polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homopolymeren des N-Vinylformamids aus.

20

- Die Hydrolyse der einpolymerisierten N-Vinylcarbonsäureamide zu den entsprechenden Aminen erfolgt nach gängigen Methoden gemäß dem Stand der Technik in Gegenwart von Hydrolysemitteln, wie z.B. Mineralsäuren, vorzugsweise Salzsäure und Schwefelsäure, oder Ba-
- 25 sen, insbesondere Alkali- und Erdalkalihydroxiden oder Ammoniak. Besonders bewährt hat sich die Hydrolyse in wässriger Lösung.

- Die hydrolysierten Polymerisate, die Einheiten der Formel (I) enthalten, worin R^2 für Wasserstoff steht, haben K-Werte von 15
- 30 bis 300, vorzugsweise 30 bis 200, bestimmt nach H. Fikentscher in 5 gew.-%iger wässriger Kochsalzlösung bei pH 7, einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

- Die kationischen Polymere mit einpolymerisierten Vinylamineinheiten der Formel (I) können neben N-Vinylcarbonsäureamideinheiten
- 35 der Formel (V) zusätzlich weitere Comonomereinheiten enthalten.

- Bevorzugt werden Copolymere von Vinylaminen eingesetzt, dessen Comonomere ausgewählt sind unter N-Vinylcarbonsäureamiden, Vinyl-
- 40 alkohol, Estern von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren, α, β -monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und deren Salzen, Estern, Amiden und Nitrilen, Heterocyclen mit N-Vinylgruppen, α, β -monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und deren Estern, und deren Mischungen.

45

Vorzugsweise werden kationische Polymerisate eingesetzt, die

- A) 0,1 bis 100 Mol-% Vinylamineinheiten der Formel (I),
- 5 B) 0 bis 99,9 Mol-%, bevorzugt 1 bis 99 Mol-%, Einheiten weiterer monoethylenisch ungesättigter Monomere, ausgewählt unter N-Vinylformamid, Vinylalkohol, Estern von Vinylalkohol mit C₁-C₈-Monocarbonsäuren, C₁-C₈-Vinylethern, α,β-ungesättigten C₃-C₁₈-Mono- und/oder C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren und deren Salzen, Estern, Amiden und Nitrilen sowie N-Vinyllactamen,
- 10 C) 0 bis 5 Mol-% Monomere mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen, einpolymerisiert enthalten.
- 15 Beispiele für Monomere der Gruppe B) sind neben den genannten N-Vinylcarbonsäureamiden z.B. Vinylalkohol, der durch partielle oder vollständige Hydrolyse entsprechender Vinylester, bevorzugt von Vinylacetat, erhältlich ist sowie Vinylester von gesättigten
- 20 Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch ungesättigte C₃- bis C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetall-
- 25 salze, Ester, Amide und Nitrile, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat oder Glykol- bzw. Polyglykolester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat,
- 30 Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie die Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von etwa 1.500 bis 10.000. Weiterhin geeignet sind die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylami-
- 35 noethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate werden in Form der
- 40 freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren, wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form eingesetzt. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid,
- 45 Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Weiterhin eignen sich als Comonomere B) ungesättigte Amide, wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

In Frage als Comonomere B) kommen auch Vinylether mit Alkylresten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methylvinylether, Ethylvinylether, Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, n-Pentylvinylether und n-Hexylvinylether oder Vinylether mit aromatischen Substituenten, wie z.B. Phenylvinylether oder Benzylvinylether.

Weiterhin sind als Comonomere B) N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie z.B. Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin, und N-Vinyl-2-ethylimidazolin geeignet. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

Weiterhin sind als Comonomere B) Sulfogruppen enthaltende Monomere, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfo-propylester geeignet.

Bei der Verwendung von basischen Comonomeren B), wie z.B. basischen Acrylestern und -amiden, kann oftmals auf eine Hydrolyse der N-Vinylcarbonsäureamide verzichtet werden. Die Copolymerisate umfassen auch Terpolymerisate und solche Polymerisate, die zusätzlich mindestens ein weiteres Monomer einpolymerisiert enthalten.

Die zuvor genannten Polymerisate auf Basis von Vinylamineinheiten können weiterhin 0 bis 5 Mol-% Monomereinheiten mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nicht konjugierten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten. Derartige Comonomere C) werden üblicherweise bei der Copolymerisation als Vernetzer verwendet.

Die Mitverwendung dieser Comonomere bei der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen C) sind z.B. Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glukose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinylharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

Insbesondere werden zur kationischen Modifizierung der Stärke Copolymere eingesetzt, die

- 15 1) 1 bis 100 Mol-% Vinylamin-Einheiten,
- 2) 0 bis 99 Mol-% Monomereinheiten, ausgewählt unter Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, N-Vinylformamid, Vinylalkohol, Acrylnitril und N-Vinylpyrrolidon,
- 20 einpolymerisiert enthalten.

Bevorzugt sind hydrolysierte Homopolymerisate von N-Vinylformamid sowie Copolymerisate von N-Vinylformamid mit Vinylamin-Einheiten

- 25 1) und weiteren Monomereinheiten 2) mit einem Hydrolysegrad von 2 bis 100, vorzugsweise 30 bis 95 Mol-%.

Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, tritt neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten ein. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert, wobei u.a. Amid- und/oder Carboxylgruppen entstehen.

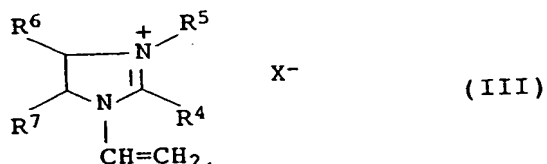
- 35 Weiterhin können die kationischen Polymerisate Aziridine b) der Formel (II) als Monomere enthalten. Dabei wird bevorzugt Ethylenimin verwendet, d.h. der Rest R^3 steht vorzugsweise für Wasserstoff.

- 40 Vorzugsweise handelt es sich bei den Polymerisaten dann um Homopolymerisate, d.h. um Polyethylenimine, die durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie Ammoniumhydrogensulfat, Salzsäure oder chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Methylchlorid, Ethylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff
- 45 oder Chloroform erhältlich sind. Solche Polyethylenimine haben beispielsweise in 50 gew.-%iger wässriger Lösung eine Viskosität von etwa 500 bis 33.000, vorzugsweise 1.000 bis 31.000 mPa.s (ge-

messen nach Brookfield bei 20°C und 20 Upm). Zu den kationischen Polymeren dieser Gruppe gehören auch mit Ethylenimin gepropfte Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch durch Umsetzung mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer vernetzt sein können. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Kondensieren einer Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, mit einem Polyalkylenpolyamin, wie Diethylentriamin oder Triethyltetramin, Pfropfen mit Ethylenimin und Reaktion mit einem mindestens bifunktionellen Vernetzer, z.B. Bischlorhydrinäther von Polyalkylenglykolen hergestellt und werden z.B. in der US-A-4,144,123 und US-A-3,642,572 beschrieben.

Weiterhin kommen zur Stärkemodifizierung Polymerisate mit Monomeren des obigen Typs c) in Betracht, die als charakteristische Monomereinheit Diallyldialkylammonium-Verbindungen enthalten. Polymerisate dieser Art sind z.B. aus der US-A-4,146,515 bekannt. Bevorzugt wird dabei Diallyldimethylammoniumchlorid verwendet. Unter Polymerisaten des Diallyldimethylammoniumchlorids sollen in erster Linie Homopolymerisate sowie Copolymerisate mit Acrylamid und/oder Methacrylamid verstanden werden. Die Copolymerisation kann dabei in jedem beliebigen Monomerverhältnis vorgenommen werden. Der K-Wert der Homo- und Copolymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids beträgt im allgemeinen mindestens 30, vorzugsweise 95 bis 180.

Als kationische Polymerisate eignen sich auch Homo- und Copolymerisate von gegebenenfalls substituierten N-Vinylimidazolinen d) der Formel (III).



35 Diese können beispielsweise nach dem Verfahren der DE-B-11 82 826 hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Copolymerisate zusammen mit Acrylamid und/oder Methacrylamid in wässrigem Medium bei pH-Werten von 0 bis 8, vorzugsweise von 1,0 bis 6,8 in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, die in Radikale zerfallen, hergestellt werden.

Vorzugsweise setzt man bei der Polymerisation 1-Vinyl-2-imidazolin-Salze der Formel (III) ein, wobei R⁶ und R⁷ beide für Wasserstoff stehen.

Das Gegenion X⁻ in der Formel (III) kann prinzipiell jeder beliebige Säurerest einer anorganischen oder einer organischen Säure sein. Die Monomeren der Formel (III) werden erhalten, indem man die freien Basen, d.h. 1-Vinyl-2-imidazoline, mit der äquivalenten Menge einer Säure neutralisiert. Die Vinylimidazoline können neben den zuvor genannten Säureresten auch beispielsweise mit Trichloressigsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure neutralisiert werden. Außer Salzen von 1-Vinyl-2-imidazolinen kommen als Monomere auch quaternisierte 1-Vinyl-2-imidazoline in Betracht. Sie werden hergestellt, indem man 1-Vinyl-2-imidazoline, die gegebenenfalls wie zuvor beschrieben substituiert sein können, mit bekannten Quaternisierungsmitteln umsetzt. Als Quaternisierungsmittel kommen beispielsweise C₁- bis C₁₈-Alkylchloride oder -bromide, Benzylchlorid oder -bromid, Epichlorhydrin, Dimethylsulfat und Diethylsulfat in Frage. Vorzugsweise verwendet man Epichlorhydrin, Benzylchlorid, Dimethylsulfat und Methylchlorid.

Zur Herstellung von wasserlöslichen Homopolymerisaten werden die Verbindungen der Formeln (III) vorzugsweise in wässrigem Medium polymerisiert.

Vorzugsweise verwendet man als kationische Polymerisate Copolymerisate von Verbindungen der Formel (III) mit Acrylamid und/oder Methacrylamid. Diese Copolymerisate enthalten die Verbindungen der Formel (III) dann lediglich in wirksamen Mengen, d.h. in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%. Für die Modifizierung nativer Stärken besonders geeignet sind Copolymerisate aus 60 bis 85 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 15 bis 40 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin. Die Copolymerisate können weiterhin durch Einpolymerisieren von anderen Monomeren, wie Styrol, N-Vinylformamid, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, C₁- bis C₄-Alkylvinylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₅-Carbonsäuren sowie deren Estern, Amiden und Nitrilen, Natriumvinylsulfonat, Vinylchlorid und Vinylidenchlorid in Mengen von allgemein bis zu 25 Gew.-% modifiziert werden. Besonders geeignet für die Modifizierung nativer Stärken sind Copolymerisate, die

- 1) 70 bis 97 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
- 2) 2 bis 20 Gew.-% N-Vinylimidazolin oder N-Vinyl-2-methylimidazolin und
- 3) 1 bis 10 Gew.-% N-Vinylimidazol

einpolymerisiert enthalten. Diese Copolymerisate werden durch radikalische Copolymerisation der Monomeren 1), 2) und 3) nach bekannten Polymerisationsverfahren hergestellt. Sie haben K-Werte

im Bereich von 80 bis 150 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5%iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

- 5 Weitere geeignete kationische Polymerisate können aminoalkylierte Ester und Amide der Acrylsäure und der Methacrylsäure nach Formel IV enthalten, wobei Homo- und Copolymerisate in Frage kommen.

- Bevorzugt sind Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann wie zuvor beschrieben erfolgen. Die kationischen Polymerisate haben K-Werte von etwa 30 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wässriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

20

- Geeignet sind auch Copolymerisate aus 1 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 Mol-% Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 Mol-% Dialkylaminoalkylacrylamid und/oder -methacrylamid. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Trimethylammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniumethylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumethylmethacrylamidmethosulfat, N-Ethyl-30 dimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammoniumethylmethacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammoniumethylmethacrylamidethosulfat, Trimethylammoniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

- Als kationische Polymere kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, entsprechend der zuvor beschriebenen Copolymere mit N-Vinylcarbonsäureamiden. Bevorzugt sind Homo- und Copolymere des Diallyldimethylammoniumchlorids.

45

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können allgemein übliche Stärken eingesetzt werden, z.B. native Stärken aus der Gruppe Maisstärke, Kartoffelstärke, Weizenstärke, Reisstärke, Tapiokastärke, Sagostärke, Sorghumstärke, Maniokstärke, Erbsenstärke
- 5 oder Mischungen der genannten nativen Stärken. Insbesondere werden solche Stärken verwendet, die einen Amylopektingehalt von mindestens 80 Gew.-% haben. Solche Stärken können beispielsweise durch Stärkefraktionierung üblicher nativer Stärken oder durch Züchtungsmaßnahmen aus solchen Pflanzen gewonnen werden, die
- 10 praktisch reine Amylopektinstärke produzieren, wie in Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984, Seite 157-160 beschrieben. Stärken mit einem Amylopektingehalt von mindestens 80 Gew.-% sind im Handel erhältlich. Sie werden im allgemeinen als Wachsmaisstärke, Wachskartoffelstärke oder Wachs-
- 15 weizenstärke bezeichnet. Neben den nativen Stärken eignen sich auch hydrolytisch oder enzymatisch abgebaute Stärken, wie beispielsweise Dextrine, wie Weiß- oder Gelbdextrine und Maltodextrine, oder oxidierte Stärken, wie z.B. Dialdehydstärke. Weiterhin sind chemisch modifizierte Stärken, z.B. mit anorganischen
- 20 oder organischen Säuren veresterte, insbesondere phosphatierte und acetylierte Stärken sowie mit organischen Halogenverbindungen, Epoxiden oder Sulfaten veretherte Stärken geeignet. Stärken und Verfahren zu ihrem Abbau und ihrer chemischen Modifizierung werden in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.
- 25 Aufl., Bd. A25, S. 2ff beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Die zuvor genannten Stärken können jeweils einzeln oder als Mischungen eingesetzt werden.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der er-
- 30 findungsgemäß mit kationischen Polymerisaten modifizierten und aufgeschlossenen Stärken als Trocken- und Naßverfestigungsmittel sowie als Entwässerungs- und Retentionsmittel für Papier, Pappe und Karton. Sie werden dem Papierstoff im allgemeinen in einer Menge von 0,5 bis 3,5, vorzugsweise 1,2 bis 2,5 Gew.-%, bezogen
- 35 auf trockenen Papierstoff zugesetzt. Der pH-Wert der Stärkelösung beträgt 2,0 bis 9,0, vorzugsweise 2,5 bis 8,0. Die Lösung des Verfestigungsmittels in Wasser hat bei einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% eine Viskosität von 50 bis 10000, vorzugsweise 80 bis 3000 mPa.s, gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 Upm und einer Temperatur von 20°C.
- 40

- Die erfindungsgemäßen Trockenverfestigungsmittel können bei der Herstellung von allen bekannten Papier-, Pappen- und Kartonqualitäten verwendet werden, z.B. Schreib-, Druck- und Verpackungspa-
- 45 pieren. Die Papiere können aus einer Vielzahl verschiedenartiger Fasermaterialien hergestellt werden, beispielsweise aus Sulfit- oder Sulfatzellstoff in gebleichtem oder ungebleichtem Zustand,

- Holzschliff, Altpapier, thermomechanischem Stoff (TMP) und chemo-thermomechanischem Stoff (CTMP). Der pH-Wert der Stoffsuspension liegt zwischen 4 und 10, vorzugsweise zwischen 6 und 8,5. Die Trockenverfestigungsmittel können sowohl bei der Herstellung von
- 5 Rohpapier für Papiere mit geringem Flächengewicht (LWC-Papieren) sowie für Karton verwendet werden. Das Flächengewicht der Papiere beträgt zwischen 30 und 200, vorzugsweise 35 und 150 g/m², während es bei Karton bis zu 600 g/m² betragen kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Papierprodukte haben gegenüber solchen Papieren,
- 10 die in Gegenwart einer gleichen Menge nativer Stärke hergestellt wurden, eine merklich verbesserte Festigkeit, die beispielsweise anhand der Reißlänge, des Berstdrucks, des CMT-Werts und des Weiterreißwiderstands quantitativ erfasst werden kann.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die durch die Zugabe der zuvor beschriebenen polymermodifizierten Stärken verfestigten Papiere, Pappen und Kartons.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden

20 Beispiele erläutert.

Beispiele

- 25 Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.
- Die Viskositäten der Verfestiger wurden in wässriger Lösung mit einer Feststoffkonzentration von 3,5 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C in einem Brookfield-Viskosimeter bei 20 U/min bestimmt.
- 30 Der K-Wert der Polymerisate wurde bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose Chemie 13 (1932), S. 58 ff., in einer 5%igen Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%.

Zur kationischen Modifizierung verwendetes Polymer:

- 35 Copolymerisat aus 95 Mol-% Vinylamin und 5 Mol-% Vinylformamid in wässriger Lösung, pH-Wert 7, Polymergehalt: 7,8 Gew.-%, gewichtsmittleres Molekulargewicht ca. 160.000 g/mol, Viskosität 1800 mPas, hergestellt durch Hydrolyse von Polyvinylformamid, K-Wert 90, mit Natronlauge.

40

Beispiel 1

- 1600 g einer 97%igen nativen Kartoffelstärke wurden mit 0,3 g Aerosil® 200 (Rieselhilfe auf Siliciumdioxid-Basis der Fa. De-
- 45 gussa) intensiv vermischt und unter Stickstoffatmosphäre in einer drehbaren Glastrommel vorgelegt. Innerhalb von 45 min. wurden bei Raumtemperatur unter einem schwachen Vakuum von etwa 800 mbar 250

g Polymerlösung mit Hilfe von Stickstoff aufgesprüht, wobei die Trommel gleichmäßig mit 140 Upm gedreht wurde. Es resultierten 1850 g kationisierte Kartoffelstärke mit einem Feststoffgehalt von 85 Gew.-% und einer Ladungsdichte von + 0,04 meq/g (Kaliumpolyvinylsulfat). Die so modifizierte Stärke wurde darauf in einem Laborjetkocher bei 120°C gekocht.

Beispiel 2

- 10 1600 g einer 80%igen nativen Kartoffelstärke wurden unter Stickstoffatmosphäre in einer drehbaren Glastrommel vorgelegt und auf 120°C erhitzt. Unter gleichmäßigem Drehen der Trommel mit 140 Upm wurden im Verlauf von 3 Stunden unter einem schwachen Vakuum von etwa 800 mbar 350 g Polymerlösung mit Hilfe von Stickstoff auf-
- 15 gesprüht. Restmengen Wasser wurden während der Reaktion destillativ entfernt. Es resultierten 1440 g kationisierte Kartoffelstärke mit einem Feststoffgehalt von 93 Gew.-% und einer Ladungsdichte von + 0,02 meq/g (Kaliumpolyvinylsulfat). Die so modifizierte Stärke wurde darauf in einem Laborjetkocher bei 120°C ge-
- 20 kocht.

Beispiel 3 (Vergleich)

- 25 Native Kartoffelstärke nach Beispiel 1 wurde in einem Laborjetkocher bei 120°C gekocht. Zu dieser Stärke wurden 15 Gew.-% einer Polymerlösung (= 1,17 Gew.-% Polymer) zugesetzt. Die auf diese Weise modifizierte Stärke hatte eine Ladungsdichte von + 0,05 meq/g (Kaliumpolyvinylsulfat).

30

Beispiel 4 (Vergleich)

- Native Kartoffelstärke nach Beispiel 1 ohne Kationisierungsmittel mit einer Ladungsdichte von - 0,04 meq/g (Poly-DADMAC, DADMAC =
- 35 Diallyldimethylammoniumchlorid) wurde in einem Laborjetkocher bei 120°C gekocht.

Beispiel 5 (Vergleich)

- 40 Handelsübliche kationische Stärke HI-CAT® (Roquette), Ladungsdichte + 0,29 meq/g (Kaliumpolyvinylsulfat).

Anwendungstechnische Beispiele

- 45 Zu einer Papierstoffsuspension, bestehend aus 40 % deinktem Zeitungsdruckpapier, 40 % undeinktem Zeitungsdruckpapier und 20 % gebleichtem Buchensulfitzellstoff mit einer Stoffdichte von 0,76

Gew.-% wurden jeweils 2 % (fest) der Stärken gemäß Beispiel 1 bis 5 zugesetzt.

- 1) Nach der Stärkezugabe wurden die Fasern abfiltriert und im Filtrat gemäß DIN 38 409 die CSB-Werte bestimmt.
- 2) Der Papierstoff wurde über ein Schopper-Riegler Gerät entwässert und die Entwässerungszeit (EWZ) gemäß DIN ISO 5267 bestimmt.
- 3) Aus dem Stoff wurden nach Stärkezugabe auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner Papierblätter mit einem Flächengewicht von 120 g/m² hergestellt. Diese Blätter wurden auf ihre Festigkeit geprüft. Es wurden nach Standardmethoden Trockenberstdruck (TBD, DIN 2758), Flachstauchwiderstand (CMT = Concora Medium Test, DIN EN 23035 = ISO 3035) und Trockenreißlänge (TRL, DIN ISO 1924) bestimmt.

Die anwendungstechnischen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Beispiel	CSB (mg/l)	EWZ (s/500 ml)	TBD (kPa)	CMT (N)	TRL (m)
0-Wert	147	102	167	131	2785
1	197	116	201	174	3329
2	130	86	211	180	3298
3	214	114	200	172	3221
4	255	117	181	151	3034
5	158	115	210	170	3345

Die erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 zeigen, daß durch Zusatz von in Festsubstanz mit kationischen Polymeren modifizierter Kartoffelstärke der Papierstoff deutlich schneller entwässert wird. Darüber hinaus bewirken derartige Stärken gegenüber den Vergleichsbeispielen 3 bis 5 eine signifikante Verbesserung der Festigkeit des Papiers.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Stärke, die mit wenigstens einem kationischen Polymer modifiziert ist, dadurch gekennzeichnet, daß man trockene, rieselfähige Stärke vorlegt und darauf das kationische Polymer aufbringt, ohne die Stärkepartikel zu verkleben.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das vorgelegte Stärkepulver unter gleichzeitigem Mischen mit einer feinverteilten Lösung des kationischen Polymers versetzt.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stärke mit dem Polymer in einem Gewichtsverhältnis von 1:0,0005 bis 1:2, bevorzugt 1:0,001 bis 1:1, modifiziert.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das polymermodifizierte Stärkepulver trocknet.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung und die Trocknung der modifizierten Stärke unabhängig voneinander bei einer Temperatur von 10 bis 130°C, bevorzugt 20 bis 100°C, und bei einem Druck von 0,001 bis 2 bar, bevorzugt 0,1 bis 1 bar, erfolgen.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die modifizierte Stärke bei erhöhten Temperaturen und/oder erhöhtem Druck und/oder unter Einwirkung von Scherkräften sowie gegebenenfalls unter Zugabe von
- 35 Additiven aufschliesst.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Modifizierung ein kationisches Polymer einsetzt, das Ammonium- und/oder Aminogruppen enthält.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere partiell oder vollständig hydrolysierte Homo- oder Copolymere von N-Vinylcarbonsäureamiden, Homo- oder Copolymere von Diallyldialkylammonium-Verbindungen, N-Vinylimidazolen, N-Vinylimidazolinen und aminoalkylsubstituierten Estern und Amiden der
- 45

Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Polyalkylenimine ein-
setzt.

9. Mit einem kationischen Polymer modifizierte Stärken, erhält-
5 lich durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in
aufgeschlossener oder nichtaufgeschlossener Form.
10. Verwendung von aufgeschlossener polymermodifizierter Stärke
nach Anspruch 9 als Trocken- und Naßverfestigungsmittel sowie
10 als Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung
von Papier, Pappe und Karton.
11. Papier, Pappe und Karton, verfestigt durch Zugabe von aufge-
schlossener, polymermodifizierter Stärke gemäß Anspruch 9.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 98/00232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L3/02 C08B31/00 D21H17/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08B D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 0 803 512 A (SANWA CORNSTARCH CO LTD) 29 October 1997 see the whole document ---	1, 4, 5, 7-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31 July 1996 & JP 08 073502 A (DAIWA KAGAKU KOGYO KK), 19 March 1996, see abstract ---	1, 5, 7, 9
A	US 3 854 970 A (AITKEN) 17 December 1974 see abstract ---	1, 9-11
A	US 4 146 515 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 27 March 1979 cited in the application see claims ---	1, 6-11
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 April 1998

Date of mailing of the international search report

04/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No
PCT/EP 98/00232

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 44 38 708 A (BASF AG) 2 May 1996 cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 98/00232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 803512 A	29-10-97	JP 9291103 A	11-11-97
US 3854970 A	17-12-74	CA 1012140 A	14-06-77
		US 3930877 A	06-01-76
US 4146515 A	27-03-79	NONE	
DE 4438708 A	02-05-96	AU 3746495 A	23-05-96
		CA 2203931 A	09-05-96
		WO 9613525 A	09-05-96
		EP 0788516 A	13-08-97
		FI 971832 A	24-06-97

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

PCT/EP 98/00232

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08L3/02 C08B31/00 D21H17/29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIESTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L C08B D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 0 803 512 A (SANWA CORNSTARCH CO LTD) 29.Oktober 1997 siehe das ganze Dokument ---	1,4,5, 7-9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 007, 31.Juli 1996 & JP 08 073502 A (DAIWA KAGAKU KOGYO KK), 19.März 1996, siehe Zusammenfassung ---	1,5,7,9
A	US 3 854 970 A (AITKEN) 17.Dezember 1974 siehe Zusammenfassung ---	1,9-11
A	US 4 146 515 A (NALCO CHEMICAL COMPANY) 27.März 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1,6-11

	-/--	

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachbeliebig ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. April 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/05/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 38 708 A (BASF AG) 2.Mai 1996 in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 803512 A	29-10-97	JP 9291103 A	11-11-97
US 3854970 A	17-12-74	CA 1012140 A	14-06-77
		US 3930877 A	06-01-76
US 4146515 A	27-03-79	KEINE	
DE 4438708 A	02-05-96	AU 3746495 A	23-05-96
		CA 2203931 A	09-05-96
		WO 9613525 A	09-05-96
		EP 0788516 A	13-08-97
		FI 971832 A	24-06-97

